

## POLARIZING FILM

**Publication number:** JP10319236 (A)

**Publication date:** 1998-12-04

**Inventor(s):** ISOZAKI TAKANORI

**Applicant(s):** KURARAY CO

**Classification:**


- international: *G02B5/30; B29D11/00; C08J5/18; C08L29/04; G02B5/30; B29D11/00; C08J5/18; C08L29/00; (IPC1-7): G02B5/30; B29D11/00; C08L29/04*

- European:

**Application number:** JP19980066405 19980317

**Priority number(s):** JP19980066405 19980317; JP19970065842 19970319

**Also published as:**

 JP3730397 (B2)

### Abstract of JP 10319236 (A)

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To improve durability and polarizing performance by using a PVA deriv. having a specified polyvinylene structure and imparting a specified dichroism ratio. **SOLUTION:** This polarizing film is made of a PVA deriv. having a polyvinytene structure obtd. using PVA having a polymn. degree of  $\geq 2,000$  and has a dichroism ratio of  $\geq 20$ , preferably  $\geq 25$ , especially preferably  $\geq 30$ . By the increased polymn. degree, durability and polarizing performance are improved. The upper limit of the polymn. degree is preferably 30,000 from the viewpoint of film forming property. The polymn. degree of PVA is measured in accordance with JIS-K-6726. A method for hot-stretching a film of PVA contg. a dehydration accelerator and having a high polymn. degree in a dry state at a high stretching rate in a low oxygen atmosphere is preferably adopted as a method for increasing the dichroism ratio.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-319236

(43) 公開日 平成10年(1998)12月4日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>  
G 0 2 B 5/30  
B 2 9 D 11/00  
C 0 8 L 29/04

識別記号

F I  
G 0 2 B 5/30  
B 2 9 D 11/00  
C 0 8 L 29/04

S

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平10-66405

(22) 出願日 平成10年(1998)3月17日

(31) 優先権主張番号 特願平9-65842

(32) 優先日 平9(1997)3月19日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000001085

株式会社クラレ

岡山県倉敷市酒津1621番地

(72) 発明者 磯▲ざき▼ 孝徳

岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内

(54) 【発明の名称】 偏光フィルム

(57) 【要約】

【解決手段】 重合度2000以上のポリビニルアルコールを材料に用いて得られたポリビニレン構造を有するポリビニルアルコール誘導体からなり、2色性比が20以上である偏光フィルム。

【効果】 本発明の偏光フィルムは、可視光線スペクトルの範囲における偏光性能に優れており、高温高湿下に長期間放置した場合の耐久性に優れている。本発明の偏光フィルムは、LCDナビゲーションシステムあるいはLCDテレビなどの温度や湿度変化が大きい車載LCD用の偏光板用として有効である。

**【特許請求の範囲】**

【請求項 1】 重合度 2000 以上のポリビニルアルコールを材料に用いて得られたポリビニレン構造を有するポリビニルアルコール誘導体からなり、2 色性比が 20 以上である偏光フィルム。

【請求項 2】 可視光線吸収スペクトルの範囲における最大吸収波長が 500 nm 以上である請求項 1 記載の偏光フィルム。

【請求項 3】 ポリビニルアルコールがケン化度 90 モル%以上である請求項 1 または 2 記載の偏光フィルム。 10

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明はポリビニレン構造を有するポリビニルアルコール誘導体からなる偏光フィルムに関する。

**【0002】**

【従来の技術】光の透過および遮蔽機能を有する偏光板は、光のスイッチング機能を有する液晶とともに、液晶ディスプレイ (LCD) の基本的な構成要素である。LCD の適用分野としては、初期の頃の電卓およびウォッチ等の小型機器などのほかに、ラップトップパソコン、ワープロ、液晶カラープロジェクター、車載用ナビゲーションシステム、液晶テレビおよび屋内外の計測機器などがある。LCD は、低温～高温、低湿度～高湿度の幅広い条件で使用されている。したがって、耐湿熱性等の耐久性および偏光性能に優れた偏光板が求められている。 20

【0003】偏光板は、ポリビニルアルコール (以下、PVA と略記する。) フィルムを用いて得られた偏光フィルムの両面を三酢酸セルロースなどの支持板を貼り合わせた構成をしている。偏光フィルムとしては、PVA フィルムをヨウ素などで染色したヨウ素系偏光フィルム、PVA フィルムを二色性染料などにより染色した染料系偏光フィルム、PVA フィルムを脱水反応させて得られたポリビニレン構造を有する PVA 誘導体からなる偏光フィルムが知られている (米国特許 2, 173, 304 号)。 30

【0004】ヨウ素系偏光フィルムや染料系偏光フィルムは、偏光性能は高いが、耐久性が低いという問題があった。また、ポリビニレン構造を有するポリビニルアルコール誘導体からなる偏光フィルムは、耐久性は優れているが、偏光性能が低いという問題があった。 40

**【0005】**

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、耐久性および偏光性能に優れた偏光フィルムを提供することにある。

**【0006】**

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために鋭意検討した結果、重合度 2000 以上のポリビニルアルコールを材料に用いて得られたポリビニレン構造を 50

有するポリビニルアルコール誘導体からなり、2 色性比が 20 以上である偏光フィルムを見出し、本発明を完成させるに至った。

**【0007】**

【発明の実施の形態】以下、本発明をさらに詳しく説明する。本発明の偏光フィルムの材料に用いられる PVA の重合度は、2000 以上であり、2800 以上が好ましく、3000 以上がより好ましく、3500 以上が特に好ましい。重合度の増加により、耐久性と偏光性能が向上する。重合度の上限としては、製膜性の点から、30000 が好ましい。PVA の重合度は JIS-K-6726 に準じて測定される。

【0008】PVA のケン化度は、偏光性能および耐久性の点から、90 モル%以上が好ましく、98 モル%以上がより好ましく、99 モル%以上がより好ましく、99.5 モル%以上が特に好ましい。

【0009】偏光フィルムの 2 色比は、20 以上であり、25 以上が好ましく、30 以上が特に好ましい。2 色比を向上させる方法としては、低酸素雰囲気下で、脱水促進剤を含有させた高重合度の PVA フィルムを高い延伸倍率で乾熱延伸する方法が好ましい。

【0010】偏光フィルムの可視光線吸収スペクトル (波長: 380~780 nm) の範囲における最大吸収波長は、500 nm 以上が好ましく、520 nm 以上がより好ましく、540 nm 以上が特に好ましい。最大吸収波長の上限は、650 nm が好ましく、620 nm がより好ましい。材料に使用する PVA の重合度が大きくなるほど、最大吸収波長は高波長側に移動する傾向がある。最大吸収波長が上記の範囲である場合には、ポリビニレン構造を形成する共役二重結合のビニレン単位の数 30 が 15~30 個程度と考えられる。

【0011】PVA の製造方法としては、酢酸ビニル等のビニルエステル系モノマーをラジカル重合して得られたポリビニルエステル系重合体をアルカリ触媒または酸触媒を用いてケン化する方法が挙げられる。

【0012】ビニルエステル系モノマーの重合方法としては、バルク重合、溶液重合、懸濁重合、乳化重合等が挙げられる。重合度が 4000 以上の PVA を得るためには、バルク重合や乳化重合が好ましい。重合触媒としては、アゾ系触媒、過酸化物系触媒、レドックス系触媒等が挙げられる。

【0013】ビニルエステルモノマーとしては、ギ酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、バレリン酸ビニル、カプリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、安息香酸ビニル、ピバリン酸ビニル、トリフルオロ酢酸ビニルおよびパーサティック酸ビニルなどが挙げられる。これらの中でも、酢酸ビニルが好ましい。 40

【0014】ビニルエステルモノマーには、共重合可能なモノマーを共重合してもよい。モノマーとして

は、エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブテン等のオレフィン類；アクリル酸およびその塩；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸*n*-プロピル、アクリル酸*i*-プロピル、アクリル酸*n*-ブチル、アクリル酸*i*-ブチル、アクリル酸*t*-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸オクタデシル等のアクリル酸エステル類；メタクリル酸およびその塩；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸*n*-プロピル、メタクリル酸*i*-プロピル、メタクリル酸*n*-ブチル、メタクリル酸*i*-ブチル、メタクリル酸*t*-ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸オクタデシル等のメタクリル酸エステル類；アクリルアミド、*N*-メチルアクリルアミド、*N*-エチルアクリルアミド、*N*, *N*-ジメチルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、アクリルアミドプロパンスルホン酸およびその塩、アクリルアミドプロピルジメチルアミンおよびその塩またはその4級塩、*N*-メチロールアクリルアミドおよびその誘導体等のアクリルアミド誘導体；メタクリルアミド、*N*-メチルメタクリルアミド、*N*-エチルメタクリルアミド、メタクリルアミドプロパンスルホン酸およびその塩、メタクリルアミドプロピルジメチルアミンおよびその塩またはその4級塩、*N*-メチロールメタクリルアミドおよびその誘導体等のメタクリルアミド誘導体；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、*n*-プロピルビニルエーテル、*i*-プロピルビニルエーテル、*n*-ブチルビニルエーテル、*i*-ブチルビニルエーテル、*t*-ブチルビニルエーテル、ドデシルビニルエーテル、ステアシルビニルエーテル等のビニルエーテル類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン等のハロゲン化ビニル；酢酸アリル、塩化アリル等のアリル化合物；マレイン酸およびその塩またはそのエステル、ビニルトリメトキシシラン等のビニルシリル化合物、酢酸イソプロペニル等が挙げられる。

【0015】PVAのその他の製造方法としては、*t*-ブチルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、トリメチルシリルビニルエーテルなどのポリビニルエーテル系重合体を加水分解する方法でもよい。

【0016】本発明の偏光フィルムの製造には、重合度2000以上のPVAを製膜して得られたPVAフィルムを材料に用いる。PVAフィルムの製膜方法としては、樹脂フィルム、乾燥ドラムあるいは乾燥ベルトの上にPVA溶液を流延するキャスト法あるいはダイキャスト法が挙げられる。PVAの溶剤としては、水、有機溶剤あるいは水と有機溶剤の混合液が挙げられる。有機溶剤としては、ジメチルスルホキシド、フェノール、メタノール、エタノールなどが挙げられる。PVA溶液には、必要に応じて、可塑剤、界面活性剤、二色性染料、

無機塩類等を添加することができる。PVAフィルムは、必要に応じて熱処理をしてもよい。PVAフィルムの厚みは、5~500 $\mu$ mが好ましく、30~200 $\mu$ mがより好ましい。

【0017】偏光フィルムの製造工程としては、PVAフィルムの予備膨潤処理、ポリビニレン構造を生成させる脱水処理、一軸延伸処理（一軸延伸中に、脱水処理が同時に行われる場合が多い。）、ホウ素化合物などによる固定処理、乾燥処理などがある。さらに必要に応じて熱処理をしてもよい。各々の処理工程の順序や回数には制限はない。

【0018】PVAフィルムにポリビニレン構造を形成させる脱水処理としては、脱水促進剤を含有させたPVAフィルムを延伸する方法や延伸したPVAフィルムに脱水促進剤を含有させて加熱する方法が挙げられる。PVAフィルムに脱水促進剤を含有させる方法としては、脱水促進剤を含有する水溶液にPVAフィルムを浸漬する方法、気体状の脱水促進剤の雰囲気下にPVAフィルムを置く方法、脱水促進剤を含有するPVA溶液を用いて製膜する方法が挙げられる。脱水促進剤としては、塩酸、硫酸などのプロトン酸、塩化第二錫、臭化第二錫などのハロゲン化第二錫が挙げられる。脱水促進剤の添加量は、PVAに対して0.001~10重量%が好ましい。脱水促進剤の量が上記の範囲より少ないと偏光性能が発現しにくい。一方、脱水促進剤の量が上記の範囲より多いと効率的な脱水が難しくなる。脱水促進剤の添加時期としては、フィルム製膜時、一軸延伸の前、脱水処理の前が挙げられる。なお、脱水促進剤はPVAフィルムの製膜原液に添加する場合には、製膜時の乾燥温度が高すぎるとPVAが熱酸化される恐れがあるので注意を要する。

【0019】一軸延伸の方法としては、乾熱延伸、湿式延伸、温水中での延伸、吸水させた状態での空気中での延伸が挙げられる。乾熱延伸時の延伸温度としては100℃以上が好ましく、120℃以上がより好ましく、140℃以上が特に好ましい。延伸温度の上限としては250℃が好ましく、230℃が好ましく、220℃がより好ましい。なお、延伸温度は、延伸中の延伸状態に応じて変化させてもよい。また、乾熱延伸は、PVAの酸化による着色が生じる恐れがあるため、窒素雰囲気下や真空中などの低酸素雰囲気で行うことが好ましい。乾熱延伸中に、PVAフィルムは偏光性能を有する着色フィルムに変化する。湿式延伸時の延伸温度は20℃以上が好ましく、40℃以上がより好ましく、50℃以上が特に好ましい。延伸温度の上限としては90℃が好ましく、80℃がより好ましい。なお、湿式延伸のみでは、ポリビニレン構造が生成しにくいいため、別途、加熱処理が必要となる。延伸温度が低い場合には、高い倍率での延伸が難しくなり、偏光性能が向上しにくい。一方、延伸温度が高い場合には、延伸中にフィルムの切断が生じ

やすい。なお、延伸を二回以上に分けて行う場合には、それぞれ延伸の方法を変更してもよい。延伸倍率としては、4倍以上が好ましく、5倍以上がより好ましい。延伸倍率が大きくなるにつれて、最大吸収波長が高波長側に移動し、光学特性が向上する。延伸倍率の上限は、均一な延伸性の点から、10倍が好ましく、9倍がより好ましい。

【0020】延伸による脱水処理（ポリビニレン構造の生成）が不十分な場合には、さらに脱水促進剤を添加した後、フィルムを加熱することにより脱水処理を行う。脱水処理の温度としては、90～180℃が好ましく、130～170℃がより好ましい。PVAからの脱水量としては、PVAフィルムの厚さが30～100μmの場合には、PVAフィルムに対して1～5重量%が好ましい。PVAからの脱水量が少ないと可視光線の吸収量が低下し、十分な偏光性能が発現しない。一方、脱水量が多すぎると可視光線の吸収量が過度となり、適度に透明な偏光フィルムが得られにくく、分子間の架橋反応が生じて共役二重結合の数が減少したり、フィルムが脆化する。

【0021】偏光フィルム中に脱水促進剤が残存する場合には、高い温度に放置した場合に偏光性能が変化する恐れがあるため、水、弱アルカリ水溶液、含水メタノール、食塩水などの無機物水溶液に浸漬して脱水促進剤を除去した方がよい。

【0022】PVA中にポリビニレン構造を形成させた後、通常1～6重量%のホウ素化合物（例：ホウ酸）を含有する固定処理浴に浸漬するのが好ましい。この固定処理は要求される耐水性のレベルに応じて行えばよい。固定処理浴の温度は20～70℃が好ましい。固定処理浴から取り出した後の乾燥温度は、30～80℃が好適である。フィルムを乾燥した後、さらに50～150℃で熱処理をしてもよい。

【0023】本発明の偏光フィルムの厚さは、5～200μmが好ましく、10～100μmがより好ましい。本発明の偏光フィルムは、更に十分な耐水性を得るためには、その両面あるいは片面に、透明でかつ機械的強度を有する保護フィルムを貼り合わせて偏光板としてもよい。保護フィルムとしては、通常セルロースアセート系フィルム、アクリル系フィルム、ポリエステル系フィルム等が使用される。

#### 【0024】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明は実施例により何ら制限されない。なお、実施例中の「%」および「部」は特に断りのない限り、それぞれ「重量%」および「重量部」を意味する。偏光フィルム中のポリビニレン構造は、紫外可視分光スペクトルを用いて可視光線吸収スペクトル（波長：380～780nm）の範囲における最大吸収波長を測定することにより確認した。偏光フィルムの透過度、偏光度およ

び二色性比は、日本電子機械工業会規格（EIAJ）LD-201-1983に準拠し、分光光度計を用いてC光源、2度視野にて測定して計算した。なお、偏光フィルムは通常保護フィルムをラミネートした状態で使用されるが、以下の実施例では、保護フィルムのない偏光フィルム単独の状態で測定した。

#### 【0025】実施例1

厚さ100μmのPVA（重合度4000、ケン化度99.9モル%）フィルムを20℃の硫酸水溶液（0.01規定）中に10分間浸漬した。20℃で30分間乾燥した。190℃の窒素中で一軸方向に6.8倍に延伸した。次に、4%のホウ酸水溶液中に10分間浸漬し、塩酸の除去と固定処理を同時に行った。最後に、40℃の温風で乾燥することにより、厚さ20μmのポリビニレン構造を有する偏光フィルムが得られた。偏光フィルムの評価結果を表1に示す。

#### 【0026】実施例2

厚さ75μmのPVA（重合度9000、ケン化度99.9モル%）フィルムを20℃の硫酸水溶液（0.01規定）中に10分間浸漬した。20℃で30分間乾燥した。220℃の窒素中で一軸方向に6.5倍に延伸した。次に、蒸留水で洗浄した。最後に、40℃の温風で乾燥することにより、厚さ18μmのポリビニレン構造を有する偏光フィルムが得られた。偏光フィルムの評価結果を表1に示す。

#### 【0027】実施例3

厚さ75μmのPVA（重合度2600、ケン化度99.7モル%）フィルムを20℃の硫酸水溶液（0.1規定）中に10分間浸漬した。20℃で30分間乾燥した。160℃の窒素中で一軸方向に5.2倍に延伸した。次に、蒸留水で洗浄した。最後に、40℃の温風で乾燥することにより、厚さ24μmのポリビニレン構造を有する偏光フィルムが得られた。偏光フィルムの評価結果を表1に示す。

#### 【0028】比較例1

厚さ100μmのPVA（重合度1700、ケン化度99.9モル%）フィルムを20℃の硫酸水溶液（0.5規定）中に10分間浸漬した。20℃で30分間乾燥した。130℃の空气中で一軸方向に4.3倍に延伸した。次に、蒸留水で洗浄した。最後に、40℃の温風で乾燥することにより、厚さ51μmのポリビニレン構造を有する偏光フィルムが得られた。偏光フィルムの評価結果を表1に示す。

#### 【0029】比較例2

厚さ75μmのPVA（重合度4000、ケン化度99.7モル%）フィルムを30℃の染色水溶液（ヨウ素0.2g/l、ヨウ化カリウム20g/l、ホウ酸40g/l）中に3分間浸漬した。続いて、50℃のホウ酸水溶液（40g/l）中で一軸方向に4倍に延伸し、30℃の処理水溶液（ヨウ化カリウム20g/l、ホウ酸

40 g/l、塩化亜鉛10 g/l) 中に4分間浸漬した。最後に、40℃の温風で乾燥することにより、厚さ16  $\mu$ mの(ポリビニレン構造を有していない)ヨウ素系偏光フィルムが得られた。偏光フィルムの評価結果を\*

\* 表1に示す。

【0030】

【表1】

	放置前の光学特性				放置後の光学特性 (放置条件: 80℃, 90%RHで1000時間)		
	透過度 (%)	偏光度 (%)	2色性比	最大吸収波長 (nm)	透過度 (%)	偏光度 (%)	2色性比
実施例1	42.9	98.8	33	580	43.7	95.1	24
" 2	42.5	99.2	34	590	43.0	97.0	26
" 3	36.4	99.6	20	560	37.8	96.0	14
比較例1	40.0	77.2	7	490	42.9	58.1	4
" 2	43.4	99.1	38	—	90.7	0.0	1

【0031】

【発明の効果】本発明の偏光フィルムは、可視光線スペクトルの範囲における偏光性能に優れており、高温高湿下に長期間放置した場合の耐久性に優れている。本発明

の偏光フィルムは、LCDナビゲーションシステムあるいはLCDテレビなどの温度や湿度変化が大きい車載LCD用の偏光板用として有効である。